

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2006 Thomson Derwent. All rts. reserv.

007388142

WPI Acc No: 1988-022077/198804

XRAM Acc No: C88-009772

XRPX Acc No: N88-016694

**Chromium-aluminium-iron alloy thin strip mfr. - used as catalyst support material by rapidly cooling on moving surface**

Patent Assignee: VACUUMSCHMELZE GMBH (VACS )

Inventor: WARLIMONT H

Number of Countries: 002 Number of Patents: 002

Patent Family:

| Patent No   | Kind | Date     | Applicat No | Kind | Date     | Week     |
|-------------|------|----------|-------------|------|----------|----------|
| DE 3621569  | A    | 19880121 | DE 3621569  | A    | 19860627 | 198804 B |
| JP 63007347 | A    | 19880113 | JP 87153225 | A    | 19870619 | 198808   |

Priority Applications (No Type Date): DE 3621569 A 19860627

Patent Details:

| Patent No  | Kind | Lan Pg | Main IPC | Filing Notes |
|------------|------|--------|----------|--------------|
| DE 3621569 | A    | 5      |          |              |

Abstract (Basic): DE 3621569 A

A Cr-Al-Fe alloy containing 10-61 wt. NoAbstract Cr, 6-25 Al and 0.001-1.0 additives which extend the work life of the alloy is formed into this strip by quenching directly onto a cooled surface which is moving at such a speed as to ensure the production of a strip of 10-60 micron thick. The cooling speed is sufficiently high to ensure sufficient ductility in the final product which enables the strip to be deformed.

USE/ADVANTAGE - A support material for catalyst, e.g. in exhausts of motor vehicles. The strip is ductile enough to allow a narrow bending radius and despite its small thickness a high temperature corrosion resistant Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coating is formed over the whole surface during heat treatment in air.

0/1

Title Terms: CHROMIUM; ALUMINIUM; IRON; ALLOY; THIN; STRIP; MANUFACTURE; CATALYST; SUPPORT; MATERIAL; RAPID; COOLING; MOVE; SURFACE

Derwent Class: H06; M26; P53

International Patent Class (Additional): B01D-039/14; B01J-032/00; B22D-011/01; C22C-001/02; C22C-027/06; C22C-033/00

File Segment: CPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): H06-C03; M26-B13; M26-B13A; M26-B13J; M27-B; M27-B00A; M27-B00C

?

THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

(12) Offenlegungsschrift  
(11) DE 3621569 A1

(51) Int. Cl. 4:

**C 22 C 27/06**  
B 01 D 39/14  
B 22 D 11/01  
B 01 J 32/00

(21) Aktenzeichen: P 36 21 569.4  
 (22) Anmeldetag: 27. 6. 86  
 (43) Offenlegungstag: 21. 1. 88

NSC - M 926 - EP

(71) Anmelder:

Vacuumschmelze GmbH, 6450 Hanau, DE

(72) Erfinder:

Warlimont, Hans, Prof. Dr., 6463 Freigericht, DE

DE 3621569 A1

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

(54) Herstellung einer Chrom-Aluminium-Eisen-Legierung zur Verwendung als Trägermaterial für Katalysatoren

Als Trägermaterial für Katalysatoren benötigt man zur Erzielung einer möglichst großen Oberfläche auf kleinem Raum möglichst dünne Folien aus einer Chrom-Aluminium-Eisen-Legierung mit lebensdauererhöhenden Zusätzen. Um auch bei sehr dünnen Folien mit Dicken von 20 bis 60 Mikrometer eine ausreichend hohe Beständigkeit gegen Hochtemperaturkorrosion durch Bildung einer durchgehenden Aluminiumoxidschicht bei ausreichendem Aluminiumgehalt ohne Verwendung einer zusätzlichen Aluminiumschicht oder andere Zusatzmaßnahmen sicherzustellen, wird eine Legierung mit einem Aluminiumgehalt oberhalb von 6 Gew.-% Aluminium und mit lebensdauererhöhenden Zusätzen durch schnelle Abschreckung einer Schmelze an einer sich schnell bewegenden Kühlfläche direkt als Band mit einer Dicke zwischen 20 und 60 Mikrometer hergestellt und als Trägermaterial für Katalysatoren eingesetzt.

DE 3621569 A1

## Patentansprüche

1. Herstellung einer Chrom-Aluminium-Eisen-Legierung zur Verwendung als Trägermaterial für Katalysatoren, wobei die Legierung 10 bis 61 Gew.-% Chrom, 6 bis 25 Gew.-% Aluminium und je 0,001 bis 1,0 Gew.-% lebensdauererhöhende Zusätze enthält,  
 dadurch gekennzeichnet,  
 daß die Legierung durch schnelles Abschrecken der Schmelze an einer sich bewegenden Kühlfläche in Bandform hergestellt wird,  
 daß die Geschwindigkeit der Kühlfläche ausreichend groß und die übrigen Gießparameter so gewählt sind, um ein Band mit einer Dicke zwischen 10 und maximal 60 Micrometer direkt zu erzeugen,  
 daß die Abkühlgeschwindigkeit ausreichend hoch ist, um mit Aluminiumgehalten über 6 Gew.-% eine für die Umformung zu Katalysatorträgerstrukturen ausreichende Duktilität der Legierung zu erzielen, und  
 daß der Aluminiumgehalt in der Legierung ausreicht, um ohne zusätzliche Maßnahmen eine ausreichende Lebensdauer als Trägermaterial für Katalysatoren zu gewährleisten.
2. Herstellung einer Chrom-Aluminium-Eisen-Legierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Legierung ein Zusatz zwischen je 0,001 und 0,1 Gew.-% Ca und/oder Ba hinzugefügt wird.
3. Herstellung einer Chrom-Aluminium-Eisen-Legierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Chrom-Aluminium-Eisen-Legierung 0,001 bis 1,0 Gew.-% eines oder mehrere der folgenden Elemente bzw. Oxide zugesetzt wird: Y, La, Ti, Zr, Hf, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulver.

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Herstellung einer Chrom-Aluminium-Eisen-Legierung zur Verwendung als Trägermaterial für Katalysatoren, wobei die Legierung 10 bis 61 Gew.-% Chrom, 6 bis 25 Gew.-% Aluminium und je 0,001 bis 1,0 Gew.-% lebensdauererhöhende Zusätze enthält.

Aus der US-PS 39 69 082 ist es bekannt, eine Legierung aus Eisen, Chrom, Aluminium und Yttrium als Trägerwerkstoff für Abgaskatalysatoren für Kraftfahrzeuge zu verwenden. Hier ist ein Bereich von 0,5 bis 12 Gew.-% Aluminium genannt, obgleich als Ausführungsbeispiel eine Legierung mit nur 4 Gew.-% Aluminium angegeben ist.

Aus der EP-PS 35 369 ist es ebenfalls als bekannt zu entnehmen, eine Eisen-Chrom-Aluminium-Legierung für Abgaskatalysatoren zu verwenden. Als Zusatz dient Hafnium. Weiterhin können Yttrium, Silizium, Mangan und andere Elemente enthalten sein. Der angegebene Aluminiumbereich liegt zwischen 1 und 10 Gew.-%, obgleich der höchste Aluminiumgehalt, der in den Ausführungsbeispielen genannt wird, bei nur 5,5 Gew.-% liegt.

Der Grund für die Beschränkung im Aluminiumgehalt liegt in beiden Fällen darin, daß die Legierung mit steigendem Aluminiumgehalt zunehmend spröder wird und sich deshalb nicht zu besonders dünnen Blechdicken walzen und auch nicht zu der in Katalysatorträger-Konstruktionen üblichen Wellenform mit kleinen Biegeradien umformen läßt.

Für Katalysatoren ist es jedoch erforderlich, dem strömenden Gas eine möglichst große Oberfläche auf kleinem Raum zu bieten. Es werden möglichst dünne Bänder als Träger für das Katalysatormaterial angestrebt. Gute Walzbarkeit und Biegbarkeit sind dafür notwendige Voraussetzungen. Weiterhin ist es für metallische Katalysator-Trägerwerkstoffe erforderlich, daß sie bei der Einwirkung einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre bei hohen Temperaturen eine geschlossene, gut haftende Schicht aus alpha-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bilden, die auch bei fortgesetzter Einwirkung einer Glühatmosphäre das Eindringen des Sauerstoffs wirkungsvoll behindert, so daß die Legierung nicht vorzeitig durchzündet. Es hat sich aber herausgestellt, daß Katalysator-Trägerlegierungen, die aus Gründen der Verarbeitbarkeit maximal 5,5 Gew.-% Aluminium enthalten, in der üblichen Banddicke von 40 bis 60 µm keinen ausreichenden Aluminiumgehalt haben, um bei fortgesetzter Einwirkung einer Glühatmosphäre das Eindringen des Sauerstoffs wirkungsvoll zu behindern. Diesen Mangel vermeidet die erfundungsgemäß zusammengesetzte und hergestellte Legierung.

Eine geschlossene und gut haftende alpha-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht ist außerdem erforderlich, um einen geeigneten Haftgrund für die eigentliche Trägerschicht des Katalysator-Metalls zu bilden, insbesondere, wenn diese Trägerschicht aus Aluminiumoxid besteht, das als Schlemmschicht (wash coat) aufgebracht wird. Diese Trägerschicht wird so erzeugt, aufgebracht und behandelt, daß sie eine möglichst große freie und damit wirksame Oberfläche bietet, auf der das Katalysator-Metall angelagert wird. Als Trägerschicht kann aber auch eine Metallschicht dienen. Eine derartige, metallische und möglicherweise auch nachträglich oxidierte Zwischenschicht ist in der DE-PS 28 44 294 beschrieben.

Bei ausreichender Dicke des Trägermaterials ist es bei einem Anteil von z. B. 5,5 Gew.-% Aluminium möglich, durch eine geeignete Wärmebehandlung die gesamte Oberfläche des Trägermaterials mit einer alpha-Aluminimumoxidschicht zu versehen, die als Haftgrund geeignet ist und die Hochtemperatur-Korrosionsbeständigkeit des Trägerwerkstoffs entscheidend erhöht. Walzt man das Trägermaterial jedoch zu sehr dünnen Folien, um ein möglichst großes Verhältnis von Trägeroberfläche zu Materialgewicht und -volumen zu erzielen, so muß man den Aluminiumgehalt im Trägermaterial erhöhen, um nach einer Wärmebehandlung immer noch eine geschlossene alpha-Aluminimumoxidschicht des Trägermaterials zu erhalten.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, als Katalysator-Trägerwerkstoff eine Chrom-Aluminium-Eisen-Legierung mit hohem Aluminiumgehalt (mehr als 5,5 Gew.-%) herzustellen, die so duktil ist, daß die bei Trägerkonstruktionen üblichen engen Biegeradien herstellbar sind und daß trotzdem bei sehr dünnen Folien zwischen 20 und 60 µm Dicke sichergestellt ist, daß sich bei Wärmebehandlung an Luft eine die gesamte Oberfläche des Trägermaterials ausreichend bedeckende, hochtemperaturkorrosionsbeständige Aluminiumoxidschicht bildet. In dem Aufsatz: "Microstructures, Mechanical Properties, and Electrical Resistivity of Rapidly Quenched Fe—

Cr-Al Alloys" von T. Nachara, A. Inoue, T. Minemura, T. Masumoto, and K. Kumada aus der Zeitschrift METALLURGICAL TRANSACTIONS A, Vol. 13A, March 1982, Seiten 337 bis 343, wird die Herstellung von Widerstandsdrähten und -bändern durch schnelle Abschreckung einer Schmelze an einer sich bewegenden Kühlfläche aus einer Eisen-Chrom-Aluminiumlegierung mit einem Chromgehalt von 10 bis 61 Gew.-% und einem Aluminiumgehalt im Bereich von 2,5 bis 25 Gew.-% beschrieben. Die schnelle Abschreckung begrenzt das Kristallwachstum und verschiebt die Ausbildung mechanisch spröder Phasen zu höheren Aluminium- und Chromgehalten. Die Erfahrung besteht nun darin, daß dünne, für die Verwendung als Trägermaterial für Katalysatoren besonders geeignete Bänder mit ausreichendem Aluminiumgehalt und ausreichender Umformbarkeit dadurch herzustellen, daß die Legierung durch schnelles Abschrecken der Schmelze an einer sich bewegenden Kühlfläche in Bandform hergestellt wird, daß die Geschwindigkeit der Kühlfläche ausreichend groß und die übrigen Gießparameter so gewählt sind, um ein Band mit einer Dicke zwischen 10 und maximal 60°C direkt zu erzeugen, daß die Abkühlgeschwindigkeit ausreichend hoch ist, um mit Aluminiumgehalten über 6 Gew.-% eine für die Umformung für Katalysatorträgerstrukturen ausreichende Duktilität der Legierung zu erzielen und daß der Aluminiumgehalt in der Legierung ausreicht, um ohne zusätzliche Maßnahmen eine ausreichende Lebensdauer als Trägermaterial für Katalysatoren zu gewährleisten. Hierbei werden überraschend folgende vorteilhafte Eigenschaften und insbesondere technisch und wirtschaftlich vorteilhafte Eigenschaftskombinationen erzielt:

1. die besonders rasche Erstarrung bewirkt eine technisch ausreichende Umformbarkeit — auch bei höheren Aluminiumgehalten und den üblichen lebensdauererhöhenden Zusätzen sowie Verunreinigungen;
2. die höheren Aluminiumgehalte bewirken eine Erhöhung der Zunderbeständigkeit im Vergleich zu herkömmlich hergestellten und bisher verwendeten Legierungen, auch in bezug auf die Absolutmasse des Aluminiums, die zur Oxidbildung an einer Oberfläche pro Volumeneinheit eines Bandes zur Verfügung steht, so daß bei gleicher Banddicke eine höhere Zunderbeständigkeit oder bei geringerer Banddicke eine gleiche Zunderbeständigkeit wie bei konventionell zusammengesetztem und verarbeitetem Band erzielt wird;
3. die rasche Erstarrung bewirkt weiterhin, daß die erforderlichen lebensdauererhöhenden Zusätze in feiner Verteilung in das Gefüge gelangen und deshalb erheblich wirksamer sind als bei konventioneller Herstellung;
4. die besonders rasche Erstarrung bei direkter Herstellung von Bändern mit 10 bis 60 Micrometer bewirkt schließlich, daß durch die besonders geringe Korngröße als solche eine erhöhte Zunderbeständigkeit erzielt wird.

#### Durchgeführte Versuche und Ausführungsbeispiele

Es wurden 37 Legierungen mit Chromgehalten von 12,1 bis 24,5 Gew.-%, Aluminiumgehalten von 7,5 bis 12,0 Gew.-%, Siliziumgehalten von 0,04 bis 2,51 Gew.-%, und Zusätzen von Ba, La, B, Ga, In, Ce, Mn, Ca, Ti, Mo, Zr, Y, Hf in Gehalten von < 0,002 bis 1,63 Gew.-%, sowie ca. 0,01 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulver hergestellt und getestet. An den Legierungen wurden Gefüge, Ausbildung und Haftfestigkeit des Oxiids und die Oxidationsgeschwindigkeit durch Messung der Gewichtszunahme bei einer Glühbehandlung untersucht. Aus Untersuchungen an den Gußproben, die 26 Stunden lang (5 × 2 Stunden jeweils mit Zwischenabkühlung) bzw. 96 Stunden lang (4 × 24 Stunden jeweils mit Zwischenabkühlung) bei 1200°Celsius an Umgebungsluft geglättet wurden, ließen sich folgende Beobachtungen gewinnen:

- alle Legierungen bildeten durch selektive Oxidation des Aluminiums Oxiidschichten aus, die bei hinreichend langsamer Abkühlung auf der Probe haften blieben;
- ein Barium-Zusatz von weniger als 20 ppm führte zu einer dünnen, kompakten, sehr gut haftenden Oxiidschicht;
- ein Cer-Zusatz führte im Gußzustand zu starker Oxidbildung;
- ein Zirkonium-Zusatz führte zu einer dünnen, gut haftenden Oxiidschicht mit Adern, die in das Gefüge hineinreichten und als Haftvermittler wirkten;
- ein Yttrium-Zusatz führte zu einer gut haftenden Oxiidschicht;
- ein Hafnium-Zusatz führte zu einer geschlossenen Oxiidschicht;
- ein Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulverzusatz zeigte ebenfalls eine zunderhemmende Wirkung.

Von einigen ausgewählten Legierungen wurden dann doch Hochgeschwindigkeits-Bandguß Bänder hergestellt und untersucht. Die Zusammensetzung und Dicke von zwei vorteilhaften Beispielen A und B sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Außerdem sind zwei kommerziell erhältliche, konventionell hergestellte Legierungen aufgeführt. Der Kohlenstoffgehalt ist unbeabsichtigt bei der Herstellung in die Legierungen gelangt. Die Proben wurden für verschiedene Zeiten bei (1200 plus/minus 3)° Celsius an Luft ausgelagert und die Gewichtszunahme, die dem Oxidationsgrad proportional ist, wurde bestimmt.

Fig. 1 zeigt die Ergebnisse in einem Diagramm. Die Massenzunahme pro Flächeneinheit ist linear auf der Ordinate aufgetragen, die Quadratwurzel der Auslagerungszeit auf der Abszisse. Dargestellt sind die Massenzunahmen für die Legierung A nach der Erfahrung und eine aus US-PS 39 69 082 bekannte Legierung (Fecraloy), sowie die in Tabelle 1 enthaltene Legierung S (Aluchrom S). Man erkennt deutlich, daß alle Kurven einen schwach ansteigenden und die zwei konventionell hergestellten, dem Stand der Technik entsprechenden Legierungen dann nach weniger als zwei (Aluchrom S) bzw. nach weniger als vier Tagen (Fecraloy) einen steil ansteigenden Ast aufweisen. Das bedeutet, daß diese Legierungen zunächst eine vollständig bedeckende, die

weitere Verzunderung hemmende Oxidschicht bilden, die dann nach den erwähnten Zeiten offenbar instabil wird und einer weiteren Verzunderung Platz macht.  
 Die erfundungsgemäß hergestellten Legierungen bilden wesentlich beständigere, besser haftende Oxidschichten, die — wie die geringere Steigung der Kurve A zeigt — wesentlich langsamer wachsen und mindestens etwa 6 Tage bei 1200° Celsius Schutzschichten darstellen, die eine Verzunderung weitgehend verhindern.

Tabelle 1

| 10 | Bandproben  | chemische Zusammensetzung,<br>Gew.-% |      |  | mittlere Dicke<br>μm |
|----|-------------|--------------------------------------|------|--|----------------------|
|    |             | Cr                                   | Al   | weitere Elemente   |                      |
| 15 | Legierung A | 22,5                                 | 7,6  | 0,02 Mn; 0,02 Ce; unter 0,005 Ca,<br>0,32 C (Verunreinigung) | 45                   |
|    | Legierung B | 23,5                                 | 8,9  | 0,43 Si; 0,22 Mn; 0,024 Ce;<br>unter 0,001 Ca; 0,28 Ti;      | 45                   |
| 20 | Aluchrom S  | 19,95                                | 5,38 | 0,20 C (Verunreinigung)                                      | 40                   |
|    | Fecraloy    | 16,15                                | 4,97 | 0,34 Mn; 0,14 Zr<br>0,12 Mn; 0,35 Y                          | 53                   |

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

Nummer: 36 21 569  
Int. Cl.<sup>4</sup>: C 22 C 27/06  
Anmeldetag: 27. Juni 1986  
Offenlegungstag: 21. Januar 1988

1/1

VP 86 P 9560 DE

3621569

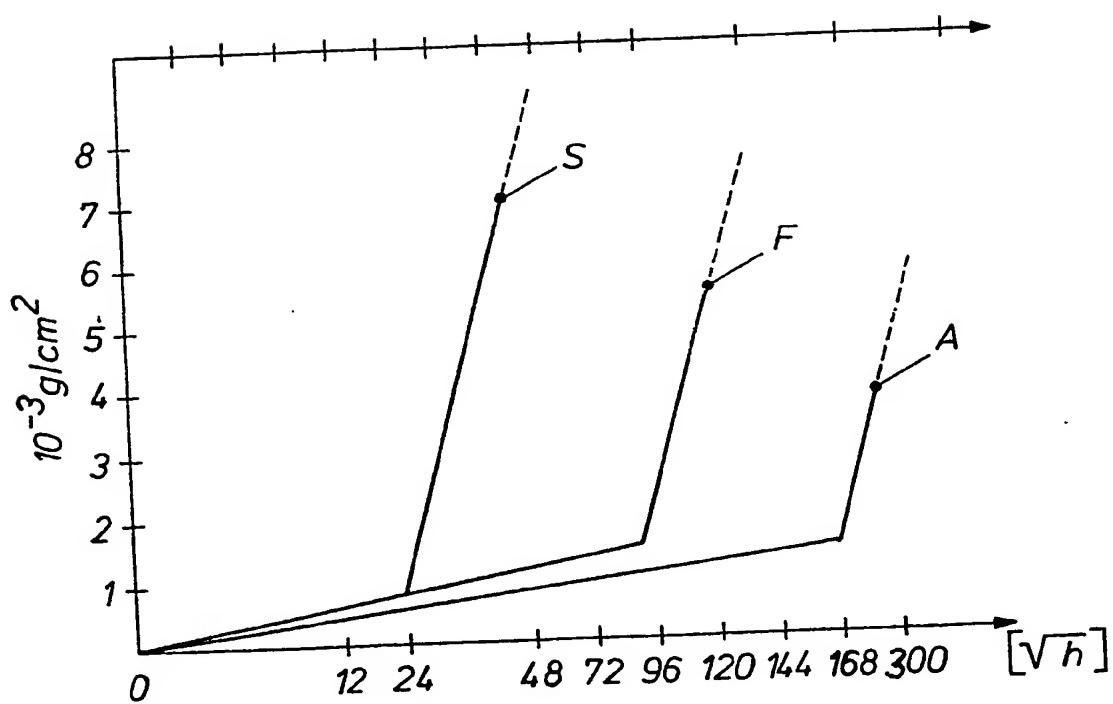


FIG 1

ORIGINAL EDITION

708 863/27